

## Inert dental glass

**Publication number:** DE10063939

**Publication date:** 2002-07-18

**Inventor:** HOESCHELER STEFAN (DE); MIKULLA MARKUS (DE); RACKELMANN GABRIELE (DE); BAMBACH VOLKER (DE)

**Applicant:** 3M ESPE AG (DE)

**Classification:**

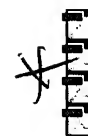
**- international:** **A61K6/083; C03C3/062; C03C3/068; C03C3/095; A61K6/02; C03C3/062; C03C3/076;** (IPC1-7): A61K6/02

**- european:** A61K6/083M; C03C3/062; C03C3/068; C03C3/095

**Application number:** DE20001063939 20001220

**Priority number(s):** DE20001063939 20001220

**Also published as:**



WO0249581 (A1)

US2004079258 (A1)

EP1343452 (A0)

EP1343452 (B1)

**Report a data error here**

Abstract not available for DE10063939

Abstract of corresponding document: **US2004079258**

The invention relates to the use of ions of weakly basic oxides as linking ions for polyacids in cements, preferably polyelectrolyte cements. Suitable ions comprise elements of the scandium series, for example, Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup> and all subsequent tri- and tetra-valent lanthanides and the ions Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ga<sup>2+</sup>, In<sup>2+</sup>. The application of said ions permits a regulation of the cement reaction without surface treatment of the glass powder.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 100 63 939 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 K 6/02**

21 Aktenzeichen: 100 63 939.9  
22 Anmeldetag: 20. 12. 2000  
43 Offenlegungstag: 18. 7. 2002

DE 100 63 939 A 1

71 Anmelder:  
3M ESPE AG, 82229 Seefeld, DE

72 Erfinder:  
Höscheler, Stefan, 82211 Herrsching, DE; Mikulla,  
Markus, Dr., 82346 Andechs, DE; Rackelmann,  
Gabriele, Dr., 82205 Gilching, DE; Bambach, Volker,  
79541 Lörrach, DE

55 Entgegenhaltungen:  
DE 42 93 404 C2  
DE 44 43 173 A1  
DE 40 24 322 A1  
DE 23 47 591 A1  
DE 20 65 824 A1  
US 28 05 166  
EP 00 23 013 A2

Pat. Abstr. of Jp., JP 58002235 A;  
Derwent Abstr. Nr. 1994-362631[45];

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Reaktionsträges Dentalglas

57 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Ionen schwach basischer Oxide als Vernetzerionen für Polysäuren in Zementen, vorzugsweise Polyelektrolytzementen. Geeignete Ionen umfassen die Elemente der Scandiumreihe, beispielsweise  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  und alle folgenden drei- und vierwertigen Lanthanide, sowie die Ionen  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{2+}$ ,  $\text{In}^{2+}$ . Der Einsatz derartiger Ionen erlaubt eine Einstellung der Zementreaktion ohne Oberflächenbehandlung des Glaspulvers.

DE 100 63 939 A 1

- [0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von reaktionsträgen Gläsern in Dentalzementen, vorzugsweise Polyelektrolytzementen, die ohne eine Vorbehandlung der Glaspulveroberfläche eingesetzt werden.
- 5 [0002] Gläser werden im Dentalbereich insbesondere im Bereich der Füllungsmaterialien, sowie der Befestigungszemente und -composite für Kronen, Brücken und Inlays verwendet.
- [0003] Reaktive Gläser, d. h. Gläser, die an einer chemischen Reaktion teilnehmen, kommen in sogenannten Polyelektrolytzementen, insbesondere Glasionomerzementen zum Einsatz.
- 10 [0004] Solche Polyelektrolytzemente umfassen üblicherweise drei Bestandteile, eine Polysäure, insbesondere eine Carbonsäure-haltige Substanz, vorzugsweise in flüssiger Form, ein Glaspulver und Wasser. Werden die drei Komponenten vereinigt und miteinander gemischt, kommt es zur Reaktion unter Bildung eines über die Zeit aushärtenden festen Körpers (Zementreaktion).
- [0005] Bei der Herstellung von Gläsern, die insbesondere in Glasionomerzementen verwendet werden, kommen verschiedene Rohstoffe zum Einsatz. Dies sind zum einen Oxide, wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , Fluoride, wie  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ , Kryolith, Hydroxide, wie  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , Phosphate, wie  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder Calciumphosphate. Es können aber auch Silikate, wie Mullit oder Karbonate, wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  oder andere mineralische natürliche Rohstoffe verwendet werden. Prinzipiell können alle Rohstoffe auch in kristallwasserhaltiger Form eingesetzt werden.
- 15 [0006] In Dentalgläsern ist oftmals ein beträchtlicher Anteil des Sauerstoffes durch Fluor ersetzt. Dies wird durch Anfügen des Elementsymbols F für Fluor in der Beschreibung des Glassystems gekennzeichnet.
- 20 [0007] Demnach können Gläser für Glasionomerzemente üblicherweise einem der folgenden Systeme zugeordnet werden, wobei  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  in einigen Fällen wenig oder gar nicht vorhanden sind:  
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-(P}_2\text{O}_5\text{)-(Na}_2\text{O)-F}$   
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO-(P}_2\text{O}_5\text{)-(Na}_2\text{O)-F}$   
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO-La}_2\text{O}_3\text{-(P}_2\text{O}_5\text{)-(NaPO)-F}$   
 25  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-La}_2\text{O}_3\text{-(P}_2\text{O}_5\text{)-(Na}_2\text{O)-F}$
- [0008] Bei den Gläsern, die in Dentalzementen eingesetzt werden handelt es sich im allgemeinen um Fluoroaluminosilicatgläser. Die Säurelöslichkeit des Glases ist für seine Verwendung als Bestandteil eines Polyelektrolytzements Voraussetzung. Eine säurelösliche Glasstruktur entsteht dann, wenn Silizium teilweise durch Aluminium ersetzt wird. Das Ersetzen von Silizium durch Aluminium ist jedoch nur bei Anwesenheit von basischen Oxiden möglich, um einen Ladungsausgleich für das 3-wertige Aluminium-Ion auf Plätzen des 4-wertigen Silizium-Ions zu schaffen.
- 30 [0009] Bei Zugabe der Polysäuren und Wasser wird die Glasstruktur aufgebrochen und insbesondere die Ionen mit netzwerkwardelnden Eigenschaften als sogenannte Vernetzerionen zumindest teilweise freigesetzt.
- [0010] Die Vernetzung äußert sich in einer über die Zeit zunehmenden Aushärtung des Zementes. Alle mindestens zweiwertigen basischen Ionen, aber auch das  $\text{Al}^{3+}$  ist zur Ausbildung solcher polymeren Strukturen in der Lage.
- 35 [0011] Man unterscheidet üblicherweise zwischen der Verarbeitungszeit – dem Zeitpunkt bis zu dem eine Verarbeitung des noch pastösen Zementmasse durch den Zahnarzt möglich ist, und der Aushärtungszeit – dem Zeitpunkt, ab dem eine Nachbearbeitung mit rotierenden Zahnarztinstrumenten möglich wird.
- [0012] Es hat sich gezeigt, dass herkömmliche Gläser, die als Vernetzerionen beispielsweise  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  enthalten, unbehandelt zu reaktiv sind und wegen zu hoher Löslichkeit zu schnell mit der Polysäure abbinden, so dass der sich bildende Dentalzement nicht vernünftig verarbeitet werden kann.
- 40 [0013] Es besteht zwar die Möglichkeit, durch Verringerung des Calciumanteils im Glas den Auflösungsprozess zu verlangsamen; es hat sich jedoch gezeigt, dass sich bei einem zu geringen Anteil basischer Oxide, wie  $\text{CaO}$  oder  $\text{SrO}$ , die in Lösung gehen können, die Festigkeitseigenschaften des Zements auf Grund nicht in ausreichender Menge zur Verfügung stehender Ionen verschlechtern. Dies bedeutet, dass für den Zahnarzt eine nur sehr kurze Zeit zur Verfügung steht, die Füllungsmasse anzumischen und zu applizieren. Gleichzeitig hat er den Nachteil in Kauf zu nehmen, sehr lange darauf warten zu müssen, bis er mit der Nachbearbeitung des Zementes beginnen kann. Dies ist konträr zu den Anforderungen, die ein Zahnarzt an einen Dentalzement stellt.
- 45 [0014] Der Zahnarzt benötigt eine Verarbeitungszeit von 2 bis 3 min und ein Aushärtezeit von 5 bis 8 min. Die Bestimmung der Aushärtezeit erfolgt üblicherweise nach ISO 9917 (First Edition) Teil 7.3. Die Verarbeitungszeit und die Aushärtungszeit lassen sich mit einem Viskosimeter ermitteln, wie es in der EP-A-0 023 013 beschrieben ist.
- 50 [0015] Um die gewünschten Verarbeitungseigenschaften des Zementes zu erreichen, also genügend Zeit zum Verarbeiten und möglichst wenig Zeit bis zur vollständigen Aushärtung zu haben, ist es üblich, die Glaspulver nach dem Mahlprozess einer Oberflächenbehandlung zu unterziehen, wie es beispielsweise in Clinical Materials 12, 113–115 (1993) oder der DE-A-29 29 121 (EP-A-0 0230 113) beschrieben wird. Hierbei werden die zusammensetzungsbedingten zu schnell reagierenden Gläser durch Verarmung ihrer Oberfläche an reaktiven Ionen in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit auf das gewünschte Maß eingestellt.
- 55 [0016] In der EP-A-0 023 013 wird die Verwendung eines Calciumaluminiumfluorosilikatglas-Pulvers für Glasionomerzemente beschrieben, dem weitere Oxide dann zugesetzt werden dürfen, wenn sie die Eigenschaften des Glases nicht beeinträchtigen. Gemäß Beschreibung muss die Oberfläche des Glases deaktiviert werden, um ein brauchbares Glas für einen Dentalzement zu erhalten. Das Deaktivieren stellt einen Vorgang dar, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit eines Glaspulvers mit einer Säure durch eine Oberflächenbehandlung verzögert wird und somit die gewünschten Verarbeitungszeiten des Zementes eingestellt werden. Das Deaktivieren der Oberfläche kann auch durch andere verhältnismäßig aufwendige Oberflächenbehandlungen, wie durch Beschichtung der Oberfläche, beispielsweise mit einem Polymer, erfolgen.
- 60 [0017] In der EP-A-0 023 013 geschieht dies mittels einer chemischen Behandlung der Pulveroberfläche. Es resultiert ein Zement mit günstigen Verarbeitungszeiten, bei gleichzeitig unverändert günstigen mechanischen Werkstoffkenngrößen.
- [0018] Diese Oberflächenbehandlung der Gläser stellt allerdings einen aufwendigen Verfahrensschritt dar.

- [0019] Außerdem kann es während der Wasch- oder Temperungsprozessen zu Pulveragglomerationen kommen, die sich nachteilig auf die Zementeigenschaften auswirken.
- [0020] Aus DE-A-38 06 448 ist ein Glas für einen Knochenzement bekannt, das die Elemente Si, Al, Ca, Sr, F, Na und P umfasst und durch einen Zusatz von  $\text{La}_2\text{O}_3$  röntgensichtbar gemacht werden kann. Es wird hervorgehoben, dass die Menge an Zusätzen die Eigenschaften nicht beeinträchtigen darf. 5
- [0021] Das in der DE-A-38 04 469 beschriebene Glaspulver ist im wesentlichen frei von Alkaliionen und Erdalkaliionen – ausgenommen Strontium, das in einer Menge von 15 bis 40 Gew.-% eingesetzt werden soll.
- [0022] In der DE-B2-20 65 824 ist ein Fluoraluminiumsilicatglaspulver für selbsthärtende medizinische Zemente beschrieben.
- [0023] Folglich ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Glas für einen Dentalzement, insbesondere ein reaktives Glas für einen Polyelektrolytzement bereitzustellen, dass einfach herzustellen ist. 10
- [0024] Eine weitere Aufgabe kann darin gesehen werden, das Glas direkt nach dem Mahlprozess ohne Anwenden von aufwendigen Prozessen, wie Oberflächenbehandlung, Säurewaschen, Beschichten und/oder Tempern direkt zu verwenden. Die Reaktivität und damit die Verarbeitungs- und Aushärtezeit hängen dann nur von Glaszusammensetzung und der Kornverteilung ab und sind auf einfache Weise reproduzierbar herzustellen. 15
- [0025] Diese Aufgabe wird durch ein Glas, wie es in den Ansprüchen beschrieben ist, und des Verwendung bestimmter Ionen als Vernetzerionen in einem Glas, gelöst.
- [0026] Gegenstand der Erfindung sind auch Zemente, insbesondere Polyelektrolytzemente, die diese Gläser enthalten.
- [0027] Unter Vernetzung im Sinne der Erfindung ist eine Reaktion zu verstehen, bei der Polysäuren und mindestens zweiwertige Ionen in einer Chelatbildungsreaktion, vorzugsweise einer Säure-Base-artigen Reaktion, miteinander wechselwirken und zur Ausbildung eines polymeren Netzwerkes führen. 20
- [0028] In der vorliegenden Erfindung sind unter den genannten Füllungs- und Befestigungsmaterialien im wesentlichen Zemente, und insbesondere Polyelektrolytzemente zu verstehen. Demnach handelt es sich bei dem beschriebenen Glas vorzugsweise um einen reaktiven Bestandteil und keinen klassischen Füllstoff, im Gegensatz zu den im Compositbereich eingesetzten Gläsern, die reine Füllstoffe sind und nicht an einer Reaktion teilnehmen. 25
- [0029] Gläser für Zemente enthalten im allgemeinen stark basische Ionen, wie  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Es hat sich nun gezeigt, dass durch vollständiges oder teilweises Ersetzen der stark basischen Ionen durch schwach basische Ionen, wie  $\text{Se}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  wie  $\text{Ce}^{3+/4+}$  oder andere 2, 3, 4-wertige Ionen der Lanthanidreihe und/oder  $\text{Ga}^{2+}$  oder  $\text{In}^{2+}$ , Gläser erhalten werden, die mit Polysäuren wesentlich langsamer abbinden.
- [0030] Mit solchen Gläsern lassen sich überraschenderweise Dentalzemente herstellen, die im wesentlichen ohne übliche Oberflächenbehandlung der Glaspulver ein Abbindeverhalten aufweisen, welches vom Zahnarzt gewünscht wird. Weiterhin hat sich gezeigt, dass die Abbindezeiten in einem weiten Bereich über die Glaszusammensetzung eingestellt werden können. 30
- [0031] Die Erfindung weist dabei folgende Vorteile auf:  
Durch Ersetzen der stark basischen Ionen, wie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  durch die schwach basischen Ionen  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$   $\text{Ce}^{4+/3+}$  und andere 2, 3, 4-wertiger Ionen der Lanthanidreihe in Gläsern, die in Dentalzementen eingesetzt werden, ist eine kontrollierte Abbindereaktion des Dentalzements, insbesondere eines Glasionomerzements erreichbar, ohne, dass das Glas vor seinem Einsatz im Zement, beispielsweise durch Säurewaschung und/oder Tempern oberflächenbehandelt werden muss. Der Vorteil liegt neben der einfacheren Herstellung auch in der besseren Reproduzierbarkeit der Verarbeitungs- und Aushärtezeit. Obwohl diese Zeiten nicht durch eine Oberflächenbehandlung eingestellt werden, erhält man überraschenderweise den gewünschten Abbindeverlauf, nämlich einen verhältnismäßig schnellen Übergang von einem Zustand, in dem der Zement noch verarbeitet werden kann zu einem Zustand, bei dem die Aushärtung beginnt und keine sinnvolle Verarbeitung mehr möglich ist. 35 40
- [0032] Erstaunlicherweise wurde gefunden, dass Zemente, in denen diese genannten Gläser eingesetzt werden, die gleichen oder teilweise sogar verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen, als Zemente, in denen Gläser eingesetzt werden, deren Reaktivität durch Säurewaschung herabgesetzt wurde. 45
- [0033] Weiterhin wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Zemente hydrolytisch beständig gegenüber Wasser sind.
- [0034] Insbesondere bei Gläsern, die neben Al und Si, nur Y und/oder La enthalten bzw. nur kleinere Mengen an stärker basisch reagierenden Ionen, wie  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  enthalten, wurden diese Eigenschaften gefunden. 50
- [0035] Weiterhin kann ein Teil des Sauerstoffes durch Fluor ersetzt werden, was einerseits die Schmelzbarkeit und andererseits das Abbindeverhalten des Zements verbessert sowie das Freisetzen von Fluoridionen zur Sekundärkariesprophylaxe ermöglicht.
- [0036] Die bisher bekannten Systeme der Zemente werden also um folgende Systeme erweitert. 55  
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(SrO)-Ln}_x\text{O}_y\text{-P}_2\text{O}_5\text{-(Na}_2\text{O)-F}$   
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(GaO)-Ln}_x\text{O}_y\text{-P}_2\text{O}_5\text{-(Na}_2\text{O)-F}$
- [0037]  $\text{Ln}_x\text{O}_y$  steht für ein Oxid der Elemente Sc, Y, La bis Lu, x und y können dabei Werte von 1, 2 oder 3 annehmen. Die in Klammern gesetzten Oxide werden nur in geringem Umfang, gegebenenfalls gar nicht eingesetzt, da sie die Reaktion deutlich beschleunigen würden. So beschreibt die DE-A-20 65 824 ein Glas des Systems  
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-F}$  mit einem  $\text{Na}_2\text{O}$  Gehalt von ca. 12 Gew.-%. 60
- [0038] Versuche haben gezeigt, dass mit diesem Glaspulver nur nach einem mehrstündigen Tempern bei  $400^\circ\text{C}$  die Abbindegeschwindigkeit mit Polysäuren in einen handhabbaren Bereich gebracht werden kann (vgl. Vergleichsbeispiel 4). Dies ist vermutlich auf den hohen Anteil eines stark basischen Oxides, in diesem Fall  $\text{Na}_2\text{O}$ , zurückzuführen. Ein weiterer Nachteil eines hohen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Anteils ist die erhöhte Wasserlöslichkeit des resultierenden Zements.
- [0039] Es wurde außerdem gefunden, dass die beschriebenen Gläser in einem weiten Zusammensetzungsbereich im wesentlichen keine Phasentrennungs- oder Kristallisationseffekte aufweisen. 65
- [0040] Es ist zu erwarten, dass die Reproduzierbarkeit der Abbindegeschwindigkeit des die Gläser enthaltenden Zements sich bei klaren Gläsern gegenüber entmischten also trüben Gläsern verbessert, da deren Phasenbestand nicht von

der Abkühlgeschwindigkeit abhängt.

[0041] Die Gläser enthalten vorzugsweise neben den üblichen Komponenten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , und  $\text{Na}_2\text{O}$  im wesentlichen schwach basische und/oder amphoter reagierende Ionen, die während der Zementreaktion als Vernetzerionen wirken.

- 5 [0042] Bevorzugt sind schwach basische 3- und 4-wertige Ionen und besonders bevorzugt die Ionen  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+/3+}$  und alle folgenden 3- und 4-wertigen Ionen der Lanthanidreihe.

[0043] Zu den schwach basischen bzw. amphoter reagierenden Ionen gehört nach herrschender Lehrmeinung auch das  $\text{Al}^{3+}$ . Dieses nimmt jedoch bei den Gläsern eine Sonderstellung ein. Aluminium ist in erster Linie für die Säurelöslichkeit der Glasstruktur verantwortlich und wirkt erst in zweiter Linie als Vernetzerion. In den für Dentalzementen geeigneten  
10 Gläsern nimmt Aluminium im Gegensatz zu den oben genannten 3- und 4-wertige Ionen, die als Netzwerkbildner fungieren, die Aufgabe eines Netzwerkbildners wahr.

[0044] Die erfindungsgemäßen Gläser weisen üblicherweise eine BET-Oberfläche von 1 bis  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise 2 bis  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  auf.

[0045] Die Gläser haben ferner eine mittlere Korngröße ( $d_{50}$ -Wert) von 0,01 bis  $20 \mu\text{m}$ , vorzugsweise 1 bis  $5 \mu\text{m}$ .

- 15 [0046] Vorzugsweise ist in dem erfindungsgemäßen Glas ein Anteil von 0 bis 25 Gew.-% des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt ist, besonders bevorzugt von 8 bis 18 Gew.-%.

[0047] Zur Definition des Begriffes Basizität wird üblicherweise der  $\text{pK}_\text{B}$ -Wert herangezogen. Als Grenze zwischen schwach und stark basisch kann ein  $\text{pK}_\text{B}$  von 1 angegeben werden. Beispielsweise wird der  $\text{pK}_\text{B}$  von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in R. C. Weast: CRC Handbook of Chemistry and Physics mit einem Wert von 1 angegeben, während  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ohne Zahlenwert-  
20 angabe als stark basisch eingestuft wird. Als schwachbasisch im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Oxide oder Hydroxide, die in wässrigen Lösungen nur zu einem verhältnismäßig geringen Anteil dissoziieren.

[0048] Zur Basizität können folgende Aussagen gemacht werden:

Vom Sc über das Y steigt die Basizität zum La an. La ist im Vergleich zu Sr, Ba oder Na und K als schwach basisch einzustufen. Gleichzeitig nimmt die Basizität vom La zum Lu wieder ab, so dass die Basizität des Luthetiums etwa mit der  
25 von Yttrium zu vergleichen ist (Lanthanidenkontraktion).

[0049] Somit können sämtliche Oxide und Hydroxide der Sc-Reihe als schwach basisch im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet werden.

[0050] Die Elemente der 1. Hauptgruppe vom Li bis zum Cs und die Elemente der zweiten Hauptgruppe vom Mg bis zum Ba sind im Sinne der vorliegenden Erfindung als nicht schwach basisch reagierend einzustufen.

- 30 [0051] Neben der Basenstärke spielt vermutlich, wie bereits ausgeführt, auch die höhere Feldstärke dieser Ionen eine gewisse Rolle. Diese bedingt, dass die beschriebenen Ionen in der Glasstruktur stärker verankert sind und somit langsamer herausgelöst werden.

[0052] Mit Polysäure im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Polyelektrolyt gemeint, der ein Polymer mit ionisch dissoziierbaren Gruppen aufweist, die Substituenten der Polymerkette sein können und deren Zahl so groß ist, dass die  
35 Polymeren zumindest in ihrer (partiell) dissoziierten Form wenigstens teilweise wasserlöslich sind. Hierfür sind insbesondere Substituenten wie z. B.  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{SO}_2(\text{OH})$ , geeignet. Besonders bevorzugt sind organische Polysäuren (DE-A-20 61 513), wie Polymere und Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure (EP-A-0 024 056), Itaconsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Vinylphosphonsäure (EP-A-0 340 016; GB-A-22 91 060). Daneben können beim Vorliegen mehrerer Polyelektrolyte auch wasserunlösliche Polyelektrolyte im Polyelektrolytzement

- 40 vorliegen. Voraussetzung ist lediglich, dass mindestens einer der Polyelektrolyte wenigstens teilweise wasserlöslich ist.

[0053] Die Polyelektrolyten sollen mit der Glaskomponente im Sinne einer Chelatbildungsreaktion und/oder einer Säure-Base-Reaktion/Neutralisationsreaktion, reagieren können.

[0054] Der Polyelektrolytzement enthält den wenigstens teilweise wasserlöslichen, in den Festzustand überführbaren Polyelektrolyten, vorzugsweise zu einem Anteil von 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-% und ganz  
45 besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%.

[0055] Bei den Polyelektrolytzementen ist der Zusatz von Chelatbildnern zur Einstellung einer geeigneten Abbindung von besonderer Bedeutung (DE-A-23 19 715). Dafür kommen zahlreiche Verbindungen in Frage, vor allem solche, die Chelatbildungen ausbildende Hydroxy- oder Carboxylgruppen oder beide enthalten. Besonders hervorragende Ergebnisse wurden mit Weinsäure oder Citronensäure, insbesondere mit einem Gehalt von 5 Gew.%, erzielt. Auch der Zusatz  
50 in Form eines Metallchelats zeigt den gewünschten Effekt.

[0056] In den Polyelektrolytzementen befindet sich 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% einer derartigen Verbindung, vorzugsweise Weinsäure.

[0057] Ferner kann der Polyelektrolytzement Hilfsstoffe, wie Farbstoffe, Pigmente, Röntgenkontrastmittel, Fließverbesserer, Thixotropiemittel, Polymere Verdickungsmittel oder Stabilisatoren, aufweisen.

- 55 [0058] Übliche Füllstoffe für Dentalwerkstoffe sind beispielsweise Glas- und Quarzpulver, Kunststoffpulver, pyrogene hochdisperse Kieselsäuren sowie Mischungen dieser Komponenten.

[0059] Diese sonstigen Zusätze sind in den erfindungsgemäßen Polyelektrolytzementen üblicherweise zu 0 bis 60 Gew.-% enthalten.

[0060] Die genannten Füllstoffe können auch durch eine Oberflächenbehandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder durch die Veretherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen hydrophobiert sein.

- 60 [0061] Prinzipiell sind die erwähnten Glaszusammensetzungen auch geeignet, in Monomer-modifizierten Zementen eingesetzt zu werden.

[0062] Ein Anteil von 20 bis 70 Gew.-% vorzugsweise von 30 bis 60 Gew.-% an schwach basischen Oxiden im Glas hat sich als günstig erwiesen.

- 65 [0063] Der erfindungsgemäße Zement enthält gegebenenfalls stark basische Oxide mit einem Anteil im Bereich von 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 10 Gew.-%.

[0064] Der erfindungsgemäße Zement weist vorzugsweise eine Biegefestigkeit im Bereich von mindestens 25 MPa bis 35 MPa auf, besonders bevorzugt von größer 45 MPa, gemessen nach ISO 4049.

[0065] Die Verarbeitungszeit des Zements, die mit einem Viskosimeter ermittelt wird, beträgt 1 bis 4 min. besonders bevorzugt 2 bis 3 min. Die Aushärtezeit beträgt 3 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 min.

[0066] Im folgenden werden bevorzugte Zusammensetzungen der Gläser angegeben.

[0067] Neben den bereits erwähnten schwach basischen Oxiden der Scandiumreihe können die Gläser noch Oxide der 4. und 5. Nebengruppe enthalten. Auch kann das Aluminiumoxid teilweise oder vollständig durch Bor- oder Galliumoxid ersetzt werden. Die Schmelzbedingungen können durch Zugabe von Oxiden der 1. Hauptgruppe, Phosphat und/oder basischen Oxiden der 2. Hauptgruppe oder ZnO positiv beeinflusst werden.

[0068] Die in der Tabelle durch "+" von einander abgegrenzten Oxide können erfindungsgemäß auch nur einzeln vorliegen. Entscheidend ist der jeweilige Gewichtsanteil der Gruppe am Glas.

Oxid	Anteil
$\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{andere Lanthanidoxide}$	20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%
$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$	5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%
$\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2 + \text{SnO}_2$	10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%
$\text{P}_2\text{O}_5$	0 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{ZnO} + \text{BaO}$	0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$	0 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%
$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$	0 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%

[0069] Die Erfindung wird nachfolgend anhand einiger Beispiele näher beschrieben.

[0070] Keines der Gläser der Beispiele wurde vor seiner Umsetzung mit einer Polysäure mit einer anorganischen Säure behandelt, die zu einer Verarmung der Oberfläche der Gläser an reaktiven Ionen führt (Säurewaschung).

[0071] Gläser mit folgenden oxidischen Zusammensetzungen wurden bei Temperaturen im Bereich von 1300 bis 1600°C über einen Zeitraum von 30 min bis 5 h geschmolzen. Anschließend wurden 60 bis 80 g Glasgranulat 40 bis 50 min in einer Achatschwingmühle (Fa. Siebtechnik, Mahlgefäß, 100 ml, 910 U/min) trocken gemahlen. Die erhaltenen Glaspulver wiesen eine mittlere Korngröße im Bereich von 3 bis 6 µm bei einer spezifischen Oberfläche von 1,8 bis

# DE 100 63 939 A 1

2,5 m<sup>2</sup>/g auf. Anschließend wurden die Glaspulver im angegebenen Pulver : Flüssigkeitsverhältnis (P : F) gemischt und der Verlauf der Abbindung verfolgt. Die Abbindung wurde zum einen nach ISO 9917, zum anderen mit dem in der EP-A-0 023 013 beschriebenen Viskosimeter bestimmt.

[0072] Die bei den in den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen Zementen ermittelten Abbindezeiten liegen alle im bevorzugten Bereich.

[0073] Der Zement gemäß Vergleichsbeispiel 1 bindet demgegenüber vermutlich bedingt durch den hohen Ca-Anteil zu rasch ab. Bei den Zementen gemäß den Vergleichsbeispielen 2 und 3 waren Messung bedingt durch zu schnelles Abbinden nicht mehr möglich.

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4
SiO <sub>2</sub>	20	18	20	17	20	18	46	23,2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35		58					36,5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		48		63	34			23,3
CaO		7			16	47		
SrO							17	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44	26	22	20	29	34	35	

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								9
Na <sub>2</sub> O	1	1			1	1	2	8
P:F	4:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Viskosi- meter	3:30 / 9:10	1:30 / 3:50	2:50 / 8:20	2:40 / 5:20	0:45 / 1:30	<1:00	<1:00	<1:00
ISO 9917	8:30	4:00	7:15	5:00	1:00	<1:00	<1:00	<1:00

[0074] Bei den Messungen mit dem Viskosimeter entspricht die erste Zeitangabe der Verarbeitungszeit, die zweite Zeitangabe der Aushärtungszeit. Die Zeitangaben beziehen sich auf Minuten. Das P : F-Verhältnis ist als Gewichtsverhältnis angegeben.

[0075] Die erfindungsgemäßen Zemente werden üblicherweise in Behältnissen abgepackt in den Handel gebracht. Hierbei ist darauf zu achten, dass die einzelnen Komponenten des Zementes so vorliegen, dass keine ungewollte Reaktion vor dem bestimmungsgemäßen Gebrauch erfolgt. Die Behältnisse weisen üblicherweise mindestens zwei von einander getrennte Kammern auf. Geeignete Behältnisse sind beispielsweise in der WO-A-00/30953 oder der EP-A-0 783 872 beschrieben.

[0076] Geeignete Behältnisse sind Mischkapseln und verschließbare dosenförmige Hohlkörper, wie Schraubdeckelgläser. Je nach Anwendungsbereich können die Zemente auch in Kapseln abgepackt werden.

## Patentansprüche

1. Dentalglas, **gekennzeichnet durch** eine Zusammensetzung:

Oxid	Anteil
$\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{andere Lanthanidoxide}$	20 bis 70 Gew.-%
$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$	5 bis 50 Gew.-%
$\text{SiO}_2 + \text{GeO} + \text{SnO}$	10 bis 50 Gew.-%
$\text{P}_2\text{O}_5$	0 bis 18 Gew.-%
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{ZnO} + \text{BaO}$	0 bis 25 Gew.-%
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$	0 bis 18 Gew.-%
$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	0 bis 10 Gew.-%
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$	0 bis 18 Gew.-%

2. Dentalglas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung von:

Oxid	Anteil
$\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{andere Lanthanidoxide}$	30 bis 60 Gew.-%
$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$	10 bis 40 Gew.-%
$\text{SiO}_2 + \text{GeO} + \text{SnO}$	15 bis 50 Gew.-%
$\text{P}_2\text{O}_5$	0 bis 10 Gew.-%
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{ZnO} + \text{BaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$	0 bis 10 Gew.-%
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$	0 bis 5 Gew.-%
$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	0 bis 10 Gew.-%
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$	0 bis 10 Gew.-%

3. Glas nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Glas im wesentlichen ein Dreistoffsystem ist.
4. Glas nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei ein Anteil von 0 bis 25 Gew.-% des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt ist.
5. Glas nach einem der vorstehenden Ansprüche in Pulverform mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 1 bis 15 m<sup>2</sup>/g.
6. Glas nach einem der vorstehenden Ansprüche mit einer mittleren Korngröße im Bereich von 0,01 bis 10 µm.
7. Glas nach einem der vorstehenden Ansprüche, dessen Oberfläche zur Einstellung der Abbindezeit nicht oberflächenbehandelt wurde, beispielsweise durch Waschen mit Säure, Oberflächenbeschichten und/oder Tempern.
8. Verfahren zur Herstellung eines Dentalglases nach einem der Ansprüche 1 bis 6, umfassend die Schritte a) Bereitstellen der oxidischen Substanzen, b) Mischen der oxidischen Substanzen, c) Schmelzen der Mischung aus Schritt b), d) Abschrecken der Schmelze zu einem Festkörper, e) Mahlen des Festkörpers aus Schritt d) zu einem



# DE 100 63 939 A 1

Glaspulver, wobei das Glaspulver aus Schritt d) vor dem Einsatz in einem Dentalzement nicht mit Säure behandelt wird.

9. Verwendung des Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung eines Zements, wobei die Oberfläche des Glases nicht oberflächenbehandelt wurde.

5 10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei es sich bei dem Zement um einen Polyelektrolytzement handelt.

11. Zement, umfassend A) mineralischen Feststoff in einer Menge von 50 bis 90 Gew.-%, B) Wasser in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-% und C) Polysäure in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, wobei der mineralische Feststoff ein Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und gegebenenfalls Füllstoffe umfasst.

10 12. Zement nach Anspruch 11, wobei in Komponente A) der Füllstoff in einer Menge von 0 bis 90 Gew.-% vorliegt.

13. Zement nach Anspruch 12, wobei der Füllstoff gewählt ist aus Quarz, Gläser, Aluminiumoxid, mineralische Pulver, wie Feldspäte oder Kaolin und/oder Kunststoffpulver.

14. Zement nach einem der Ansprüche 10 bis 13 mit einer Biegefestigkeit von mindestens 25 MPa, gemessen nach ISO 4049.

15 15. Behältnis mit mindestens zwei Kammern, enthaltend einen Zement nach einem der Ansprüche 11 bis 14, wobei die fließfähigen Bestandteile von den festen Bestandteilen getrennt sind.

16. Behältnis nach Anspruch 15 in Form einer Mischkapsel.

17. Verwendung von Ionen schwach basisch reagierender Oxide in Gläsern, die eine Zementreaktion mit einer Polysäure eingehen können, zum Vernetzen der Polysäure.

20 18. Verwendung nach Anspruch 17, wobei die Oxide in einer Menge von mindestens 20 Gew.-% eingesetzt werden.

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 bis 18, wobei die Oxide einen  $pK_B$ -Wert von  $> 1$  aufweisen.

20. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 bis 19, wobei die Ionen der Oxide gewählt sind aus  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  und allen folgenden drei- und vierwertigen Lanthaniden sowie  $Ga^{2+}$  und/oder  $In^{2+}$ .

25

30

35

40

45

50

55

60

65